

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開2001-40283 (P2001-40283A)

(43) 【公開日】 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物の製造方法、膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(51) 【国際特許分類第7版】

C09D183/02

C08G 77/08

C09D 5/25

183/04

185/00

H01L 21/312

21/316

21/768

// C07F 7/04

7/12

7/18

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 40283(P2001 - 40283A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 13 year February 13 days (2001.2.13)

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF COMPOSITION FOR FILM FORMATION, COMPOSITION FOR FILM FORMATION AND MATERIAL FOR INSULATING FILM FORMATION

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C09D183/02

C08G 77/08

C09D 5/25

183/04

185/00

H01L 21/312

21/316

21/768

// C07F 7/04

7/12

7/18

【FI】

C09D183/02

C08G 77/08

C09D 5/25

183/04

[FI]

C09D183/02

C08G 77/08

C09D 5/25

183/04

185/00

185/00

H01L 21/312	C	H01L 21/312	C
21/316	G	21/316	G
C07F 7/04	Z	C07F 7/04	Z
7/12	G	7/12	G
7/18	B	7/18	B
	E		E
	F		F
H01L 21/90	S	H01L 21/90	S

【審査請求】未請求 |

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 6

[Number of Claims] 6

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 12

[Number of Pages in Document] 12

(21) 【出願番号】 特願平 11-215615

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 215615

(22) 【出願日】 平成 11 年 7 月 29 日 (1999. 7. 29)

(22) [Application Date] 1999 July 29 day (1999.7.29)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000004178

[Applicant Code] 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

[Name] JSR CORPORATION (DB 69-056-7144)

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号

[Address] Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 西川 通則 |

[Name] Nishikawa general rule

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号  
ジェイエスアール株式会社内 |

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 角田 真由美

[Name] Kakuta Mayumi

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号  
ジェイエスアール株式会社内 |

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

## (72) 【発明者】

【氏名】海老沢 政彦

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

## (72) 【発明者】

【氏名】袴塚 聰子

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

## (72) 【発明者】

【氏名】山田 欣司

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

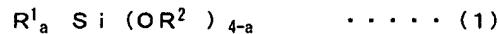
【テーマコード（参考）】4H0494J0354J0385F0335F058

【Fターム（参考）】4H049 VN01 VP01 VP02 VQ02 VQ10  
VQ16 VQ20 VQ21 VR11 VR21 VR31 VR41 VR42 VR43 VS0  
2 VS10 VS20 VS21 VT09 VT30 VT33 VU20 VU36 VV06 VW  
02 4J035 BA16 CA162 EA01 EB01 EB02 EB03 EB04 LB01  
LB20 4J038 CG142 DL031 DL051 DL061 DL071 DL081 J  
A26 JA27 JA34 JC38 KA04 KA06 KA09 LA01 NA09 NA17  
NA21 NA26 PB09 5F033 RR21 SS21 XX23 5F058 AA02 AA  
06 AA10 AC03 AD05 AF04 AG01 AH02 BA01 BA04 BA09 B

## (57) 【要約】

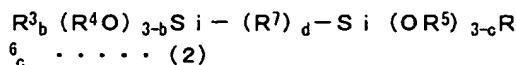
【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



(R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは0～2の整数を表す。) および

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



(R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なっていても

## (72) [Inventor]

[Name] Ebisawa Masahiko

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

## (72) [Inventor]

[Name] Hakamazuka Satoko

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

## (72) [Inventor]

[Name] Yamada Kinji

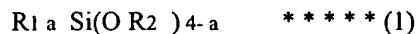
[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

[Theme Code (Reference)] 4H0494J0354J0385F0335F058

## (57) [Abstract]

【Problem】 Low dielectric constant of coating and composition for film formation which is superior in mechanical strength and long term storage stability etc of solution are obtained as interlayer insulating film material in semiconductor element etc

【Means of Solution】 (A) (A-1) It is displayed with below-mentioned General Formula (1) compound



(R<sub>1</sub> hydrogen atom, shows fluorine atom or monovalent organic group, R<sub>2</sub> shows organic group of monovalent, a displays integer of 0 to 2. ) And

(A-2) It is displayed with below-mentioned General Formula (2) compound



From group which consists of (R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub>, shows orga

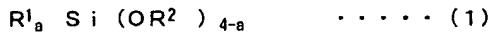
よく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R<sup>7</sup>は酸素原子または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示し、dは0または1を示し、nは1～6の数を示す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を(B)下記一般式(3)で表される金属キレート化合物



(R<sup>8</sup>はキレート剤、Mは金属原子、R<sup>9</sup>は炭素数2～5のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、fは金属Mの原子価、eは1～fの整数を表す。)と(C)酸触媒の存在下下記一般式(4)で表される溶剤中で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。

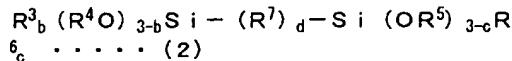
## 【特許請求の範囲】 |

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



(R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは0～2の整数を表す。)および

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物

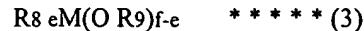


(R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R<sup>7</sup>は酸素原子または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示し、dは0または1を示し、nは1～6の数を示す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を(B)下記一般式(3)で表される金属キレート化合物



(R<sup>8</sup>はキレート剤、Mは金属原子、R<sup>9</sup>は炭素数2～5のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、fは金属Mの原子価、eは1～fの整数を表す。)と(C)酸触媒の存在下下記一般式(4)で表される溶剤中で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。

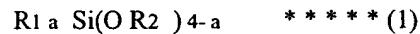
nic group of identical or different and respective monovalent, the b and c, shows quantity of identical or different and 0 to 2, R<sup>7</sup> shows the oxygen atom or -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, d shows 0 or 1, n shows the quantity of 1 to 6. ) compound of at least 1 kind which is chosen is displayed with (B) below-mentioned general formula (3) metal chelate compound



(As for R<sup>8</sup> as for chelator and M as for metal atom and the R<sup>9</sup> carbon number 2 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 20 aryl group is shown, as for f atomic valency of metal M, as for e integer of 1 to f is displayed. ) With in solvent which is displayed with existence lower classes description general formula (4) of (C) acid catalyst hydrolysis manufacturing method of the decomposition for film formation which designates that it does as feature.

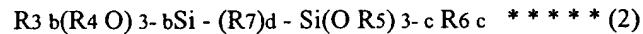
## [Claim(s)]

[Claim 1] (A) (A-1) It is displayed with below-mentioned General Formula (1) compound

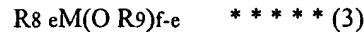


(R<sup>1</sup> hydrogen atom, shows fluorine atom or monovalent organic group, R<sup>2</sup> shows organic group of monovalent, a displays integer of the 0 to 2. ) And

(A-2) It is displayed with below-mentioned General Formula (2) compound



From group which consists of (R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>, shows organic group of identical or different and respective monovalent, the b and c, shows quantity of identical or different and 0 to 2, R<sup>7</sup> shows the oxygen atom or -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, d shows 0 or 1, n shows the quantity of 1 to 6. ) compound of at least 1 kind which is chosen is displayed with (B) below-mentioned general formula (3) metal chelate compound



(As for R<sup>8</sup> as for chelator and M as for metal atom and the R<sup>9</sup> carbon number 2 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 20 aryl group is shown, as for f atomic valency of metal M, as for e integer of 1 to f is displayed. ) With in solvent which is displayed with existence lower classes description general formula (4) of (C) acid catalyst hydrolysis manufacturing method of the decomposition for film formation which designates



( $R^{10}$ および $R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基または $CH_3CO-$ から選ばれる1価の有機基を示し、 $R^{12}$ はアルキレン基を示し、 $g$ は1～2の整数を表す。)

【請求項2】 一般式(3)におけるMが、チタン、ジルコニウムおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項3】 酸触媒が有機酸であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項4】 請求項1～4の製造方法により得られることを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項3記載の膜形成用組成物がさらに $\beta$ -ジケトン、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物および(メタ)アクリル系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項6】 請求項5～6の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ( $SiO_2$ )膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、

that it does as feature.



( $R^{10}$  and  $R^{11}$ , becoming independent respectively, shows organic group of the monovalent which is chosen from hydrogen atom, carbon number 1 to 4 alkyl group or  $CH_3CO-$ , the  $R^{12}$  shows alkylene group,  $g$  displays integer of 1 to 2. )

[Claim 2] M in general formula (3), manufacturing method of composition for film formation which is stated in Claim 1 which designates that it is at least 1 kind which is chosen from titanium, zirconium and aluminum as feature.

[Claim 3] Manufacturing method of composition for film formation which is stated in Claim 1 which designates that acid catalyst is organic acid as feature.

[Claim 4] Composition for film formation which designates that it is acquired by the manufacturing method of Claims 1 through 4 as feature.

[Claim 5] Composition for film formation which is stated in Claim 3 furthermore the composition for film formation which designates that compound of at least 1 kind which is chosen from group which consists of compound and (meth) acrylic polymer which possess -diketone and polyalkylene oxide structure is contained as feature.

[Claim 6] Material for insulating film formation which designates that it consists of composition for film formation of Claim 5 to 6 as feature.

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

【Technological Field of Invention】 This invention regards composition for film formation, furthermore as for details, it regards low dielectric constant of coating and composition for film formation which is superior in mechanical strength and long term storage stability etc of solution as interlayer insulating film material in the semiconductor element etc.

##### 【0002】

【Prior Art】 Until recently, silica ( $SiO_2$ ) membrane which was formed with CVD method or other vacuum process as interlayer insulating film in semiconductor element etc, is used. It is designed in such a way that also insulating film of coated type which designates hydrolysis product of tetra alkoxy silane which is called SOG (Spin on Glass) membrane and, recently, from with fact that insulating film between uniform layer is formed as

半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率、CMP耐性に優れ、かつ保存安定性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、WO 96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せ

object, as main component is used. In addition, interlayer insulating film of low dielectric constant which designates polyorganosiloxane which is called organic SOG attendant upon semiconductor element or other trend to high integration, as main component is developed. But, electrically insulating property between conductor which is superior attendant upon the semiconductor element or other further trend to high integration and multilayering, is required, therefore, from in the low dielectric constant and CMP resistance is superior, is designed in such a way that it can seek interlayer insulating film material which at same time is superior in storage stability.

[0003] Then, from coated type composition for insulating film formation of low dielectric constant is disclosed in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 181201 disclosure as interlayer insulating film material. As for this coated type composition, We designate that insulating film of semiconductor device where hygroscopic is low, is superior in crack resistance is offered as object, constitution becomes organometallic compound which includes element of at least 1 kind which is chosen from titanium, zirconium, niobium and tantalum and the organosilicon compound which at least one it possesses alkoxy group condensation polymerization doing in the intramolecular, it is a coated type composition for insulating film formation where number average molecular weight designates the oligomer of 500 or greater as main component.

[0004] In addition, it is used for formation of interlayer insulating film of multilayer metallized substrate to the WO 96/00758 disclosure, it consists of metal alkoxide and organic solvent etc. other than the alkoxy silane and silane, thick film application being possible, material for the silica type coated type insulating film formation which at same time is superior in oxygen plasma resistance is disclosed.

[0005] Furthermore, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 20377 disclosure, coating solution for useful oxide coating formation is disclosed in the electronic part or other surface planarization and interlayer insulating etc. coating solution for this oxide coating formation offers uniform coating solution which does not have the occurrence of gelled product, in addition, when treatment with hardening and oxygen plasma with high temperature by using this coating solution, was done, designates that satisfactory oxide coating which does not have cracks is obtained as object. It is a coating solution for oxide coating formation where and, it constitutes the, specified silane compound and specified chelate compound hydrolysis, polymerizes similarly under existing of organic solvent and is acquired.

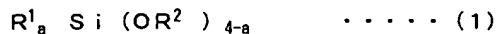
[0006] But, as description above when titanium and zirconium or other metal chelate compound are combined in the silane

た場合、塗膜の低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性などをバランスよく有するものではない。

## [0007]

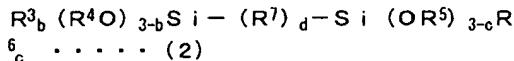
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性に優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。

## [0008] 本発明は、(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



( $R^1$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$ は1価の有機基を示し、 $a$ は0～2の整数を表す。)および

## (A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、 $R^7$ は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ を示し、 $d$ は0または1を示し、 $n$ は1～6の数を示す。)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を(以下、「(A)成分」という) (B) 下記一般式(3)で表される金属キレート化合物



( $R^8$ はキレート剤、Mは金属原子、 $R^9$ は炭素数2～5のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、 $f$ は金属Mの原子価、 $e$ は1～ $f$ の整数を表す。)と (C) 酸触媒の存在下で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法および該製造方法で製造した膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

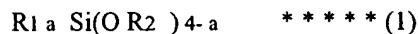
## [0009]

compound, it is not something which low dielectric constant and mechanical strength of the coating and furthermore long term storage stability etc of solution balance well it possesses.

## [0007]

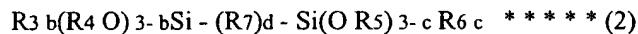
[Problems to be Solved by the Invention] This invention regards composition for film formation in order to solve the above-mentioned problem, furthermore as for details, low dielectric constant and the mechanical strength of coating, furthermore it designates that material for the interlayer insulating film which is superior in long term storage stability of solution is offered as the object as interlayer insulating film in semiconductor element etc.

## [0008] This invention is displayed with (A) (A-1) below-mentioned General Formula (1) compound

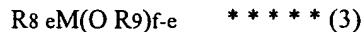


( $R^1$  is hydrogen atom, shows fluorine atom or monovalent organic group,  $R^2$  shows organic group of monovalent, a displays integer of 0 to 2. ) And

(A-2) It is displayed with below-mentioned General Formula (2) compound



Compound of at least 1 kind which is chosen from group which consists of ( $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$ , shows organic group of identical or different and respective monovalent, the  $b$  and  $c$ , shows quantity of identical or different and 0 to 2,  $R^7$  shows the oxygen atom or  $-(CH_2)_n-$ ,  $d$  shows 0 or 1,  $n$  shows the quantity of 1 to 6. ) is displayed with (Below, " (A) component " with you call) (B) below-mentioned general formula (3) metal chelate compound



(As for  $R^8$  as for chelator and M as for metal atom and the  $R^9$  carbon number 2 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 20 aryl group is shown, as for  $f$  atomic valency of metal M, as for  $e$  integer of 1 to  $f$  is displayed. ) With it is a manufacturing method of composition for film formation which designates that the hydrolysis it does as feature and a composition for film formation which is produced with said manufacturing method and something which offers material for the insulating film formation under existing of (C) acid catalyst.

## [0009]

## 【発明の実施の形態】

## 【0010】(A) 成分

上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、R<sup>1</sup>は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0011】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i s o-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-s e c-ブトキシシラン、トリ-t e r t-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-ブロポキシシラン、フルオロトリ-i s o-ブロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-s e c-ブトキシシラン、フルオロトリ-t e r t-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロポキシシラン、テトラ-i s o-ブロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-s e c-ブトキシシラン、テトラ-t e r t-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロポキシシラン、メチルトリ-i s o-ブロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-s e c-ブトキシシラン、メチルトリ-t e r t-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-ブロポキシシラン、エチルトリ-i s o-ブロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-s e c-ブトキシシラン、エチルトリ-t e r t-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-ブロポキシシラン、ビニルトリ-i s o-ブロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリ-i s o-ブロポキシシラン、n-ブロ

## &lt; Embodiment of Invention &gt;

## [0010] (A) Component

In above-mentioned General Formula (1), as organic group of mono-ovalent of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>, the alkyl group, aryl group, allyl group and glycidyl group etc can be listed. In addition, R<sup>1</sup> organic group of mono-ovalent, being a especially alkyl group or phenyl group is desirable in General Formula (1). Here, be able to list methyl group, ethyl group, propyl group and butyl group etc as alkyl group, to be a preferably carbon number 1 to 5, these alkyl group, even with have been allowed to have diverged, furthermore hydrogen atom in fluorine atom etc the optionally substitutable. In General Formula (1), as aryl group, phenyl group, naphthyl group, methyl phenyl group, the ethyl phenyl group, chlorophenyl group, bromophenyl group and fluorophenyl group etc can be listed. INDEX 20 TRANSLATED AS: chain...

[0011] As embodiment of compound which is displayed with General Formula (1), the trimethoxysilane, triethoxysilane, tri-n-propoxy silane, tri-iso-propoxy silane, tri-n-butoxy silane, tri-s-butoxy silane, the tri-tert-butoxy silane, tri-phenoxy silane, fluoro trimethoxysilane, fluoro triethoxysilane, fluoro tri-n-propoxy silane, fluoro tri-iso-propoxy silane, the fluoro tri-n-butoxy silane, fluoro tri-s-butoxy silane, fluoro tri-tert-butoxy silane, fluoro tri-phenoxy silane, tetramethoxysilane, tetraethoxysilane and the tetra-n-propoxy silane, tetra-iso-propoxy silane, tetra-n-butoxy silane, tetra-s-butoxy silane, tetra-tert-butoxy silane, such as tetraphenoxy silane; methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl tri-n-propoxy silane, methyl tri-iso-propoxy silane, methyl tri-n-butoxy silane, methyl tri-s-butoxy silane, methyl tri-tert-butoxy silane, methyl tri-phenoxy silane, ethyl trimethoxysilane, ethyl triethoxysilane, ethyl tri-n-propoxy silane, ethyl tri-iso-propoxy silane, ethyl tri-n-butoxy silane, ethyl tri-s-butoxy silane, ethyl tri-tert-butoxy silane, ethyl tri-phenoxy silane, vinyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, vinyl tri-n-propoxy silane, vinyl tri-iso-propoxy silane, vinyl tri-n-butoxy silane, vinyl tri-s-butoxy silane, vinyl tri-tert-butoxy silane, vinyl tri-phenoxy silane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tri-n-propoxy silane, n-propyl tri-iso-propoxy silane, n-propyl tri-n-butoxy silane, n-propyl tri-s-butoxy silane, n-propyl tri-tert-butoxy silane, n-propyl tri-phenoxy silane, i-propyl trimethoxysilane, i-propyl triethoxysilane, i-propyl tri-n-propoxy silane, i-propyl tri-iso-propoxy silane, i-propyl tri-n-butoxy silane, i-propyl tri-s-butoxy silane, i-propyl tri-tert-butoxy silane, i-propyl tri-phenoxy silane, n-butyl trimethoxysilane, n-butyl triethoxysilane, n-butyl tri-n-propoxy silane, n-butyl tri-iso-propoxy silane, n-butyl

ピルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*s*  
*e* *c*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*t* *e* *r* *t*-  
 ブトキシシラン、*n*-プロピルトリフェノキシシラン、  
*i*-ブロピルトリメトキシシラン、*i*-ブロピルトリエ  
 トキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*i*  
 -ブロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、*i*-ブロピルト  
 リ-*s* *e* *c*-ブトキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*t* *e*  
*r* *t*-ブトキシシラン、*i*-ブロピルトリフェノキシシ  
 ラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリ  
 エトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*n*  
 -ブチルトリ-*i* *s* *o*-ブロポキシシラン、*i*-ブロピルト  
 リ-*s* *e* *c*-ブトキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*t* *e*  
*r* *t*-ブトキシシラン、*i*-ブロピルトリフェノキシシ  
 ラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリ  
 エトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*s* *e*  
*c*-ブチルトリメトキシシラン、*s* *e* *c*-ブチル-*i*-  
 トリエトキシシラン、*s* *e* *c*-ブチルトリ-*n*-ブロ  
 ポキシシラン、*s* *e* *c*-ブチルトリ-*i* *s* *o*-ブロポ  
 キシシラン、*s* *e* *c*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシ  
 ラン、*s* *e* *c*-ブチルトリ-*s* *e* *c*-ブトキシシラン、*s*  
*e* *c*-ブチルトリ-*t* *e* *r* *t*-ブトキシシラン、*s*  
*e* *c*-ブチルトリフェノキシシラン、*t*-ブチルトリ  
 メトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-  
 ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-*i*  
*s* *o*-ブロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-ブト  
 キシシラン、*t*-ブチルトリ-*s* *e* *c*-ブトキシシラン、*t*  
*-*ブチルトリ-*t* *e* *r* *t*-ブトキシシラン、*t*-  
 ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシ  
 ラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*  
 -ブロポキシシラン、フェニルトリ-*i* *s* *o*-ブロポキ  
 シシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニル  
 トリ-*s* *e* *c*-ブトキシシラン、フェニルトリ-*t* *e*  
*r* *t*-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、  
 ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、  
 ャ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ヤ-アミノ  
 プロピルトリエトキシシラン、ヤ-グリシドキシプロピ  
 ルトリメトキシシラン、ヤ-グリシドキシプロピルトリ  
 エトキシシラン、ヤ-トリフロロプロピルトリメトキ  
 シラン、ヤ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシ  
 ラン、ジメチル-*j*-ブロポキシシラン、ジメチル  
 -*j*-*i* *s* *o*-ブロポキシシラン、ジメチル-*j*-*n*-  
 ブトキシシラン、ジメチル-*j* *s* *e* -ブトキシシラン、ジメ  
 チルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジ  
 エチルジエトキシシラン、ジエチル-*j*-ブロポキ  
 シシラン、ジエチル-*j* *i* *s* *o*-ブロポキシシラン、  
 ジエチル-*j*-*n*-ブトキシシラン、ジエチル-*j* *s* *e*  
 -ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-*n*-ブ  
 ロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルジエトキ  
 シラン、ジ-*n*-ブロピル-*j*-ブロポキシシラン、ジ-*n*-  
 ブロピル-*j* *i* *s* *o*-ブロポキシシラン、

tri-*n*-butoxy silane, *n*-butyl tri-*s*-butoxy silane, *n*-butyl tri  
 tert - butoxy silane, *n*-butyl tri phenoxy silane, *s* - butyl  
 trimethoxysilane, *s* - butyl - *i* - triethoxysilane, *s* - butyl -  
 tri-*n*-propoxy silane, *s* - butyl - tri-*iso*- propoxy silane, *s* -  
 butyl - tri-*n*-butoxy silane, *s* - butyl - tri-*s*-butoxy silane, *s* -  
 butyl - tri-*tert*-butoxy silane, *s* - butyl - tri phenoxy  
 silane, such as *t*-butyl trimethoxysilane, *t*-butyl  
 triethoxysilane, *t*-butyl tri-*n*-propoxy silane, *t*-butyl tri-*iso*  
 propoxy silane, *t*-butyl tri-*n*-butoxy silane, *t*-butyl tri-*s*-  
 butoxy silane, *t*-butyl tri-*tert*-butoxy silane, *t*-butyl tri  
 phenoxy silane, phenyl trimethoxysilane, phenyl  
 triethoxysilane, phenyl tri-*n*-propoxy silane, phenyl tri-*iso*  
 propoxy silane, phenyl tri-*n*-butoxy silane, phenyl tri-*s*-  
 butoxy silane, phenyl tri-*tert*-butoxy silane, phenyl tri  
 phenoxy silane, vinyl trimethoxysilane, vinyl  
 triethoxysilane, - aminopropyl trimethoxysilane, -  
 aminopropyl triethoxysilane, - glycidoxyl propyl  
 trimethoxysilane, - glycidoxyl propyl triethoxysilane, -  
 trifluoropropyl trimethoxysilane and - trifluoropropyl  
 triethoxysilane; dimethyl dimethoxy silane, dimethyl  
 diethoxy silane, dimethyl - *di-n*- propoxy silane, dimethyl  
 - *di-iso*- propoxy silane, dimethyl - *di-n*-butoxy silane,  
 dimethyl - *di-s*-butoxy silane, dimethyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, dimethyl diphenoxy silane, diethyl dimethoxy silane,  
 diethyl diethoxy silane, diethyl - *di-n*- propoxy silane,  
 diethyl - *di-iso*- propoxy silane, diethyl - *di-n*-butoxy  
 silane, diethyl - *di-s*-butoxy silane, diethyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, diethyl diphenoxy silane, di-*n*-  
 propyl dimethoxy silane, di-*n*-propyl diethoxy silane, di-*n*-  
 propyl - *di-n*- propoxy silane, di-*n*-propyl - *di-iso*-  
 propoxy silane, di-*n*-propyl - *di-n*-butoxy silane, di-*n*-  
 propyl - *di-s*-butoxy silane, di-*n*-propyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*n*-propyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 butyl dimethoxy silane, di-*n*-butyl diethoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-n*- propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-iso*-  
 propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-n*-butoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-s*-butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 propyl dimethoxy silane, di-*iso*-propyl diethoxy silane, di-*iso*-  
 propyl - *di-n*- propoxy silane, di-*iso*-propyl - *di-iso*-  
 propoxy silane, di-*iso*-propyl - *di-n*-butoxy silane, di-*iso*-  
 propyl - *di-s*-butoxy silane, di-*iso*-propyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*iso*-propyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 butyl dimethoxy silane, di-*n*-butyl diethoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-n*- propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-iso*-  
 propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-n*-butoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-s*-butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 butyl dimethoxy silane, di-*n*-butyl diethoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-n*- propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-iso*-  
 propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-n*-butoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-s*-butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 butyl dimethoxy silane and di-*n*-butyl - *di-n*- propoxy silane,  
 di-*n*-butyl - *di-iso*- propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-n*-  
 butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-s*-butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 butyl dimethoxy silane, di-*n*-butyl diethoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-n*- propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-iso*-  
 propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-n*-butoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-s*-butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 butyl dimethoxy silane, di-*n*-butyl diethoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-n*- propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-iso*-  
 propoxy silane, di-*n*-butyl - *di-n*-butoxy silane, di-*n*-  
 butyl - *di-s*-butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-tert*-  
 butoxy silane, di-*n*-butyl - *di-phenoxyl* silane, di-*n*-  
 butyl dimethoxy silane and biphenyl dimethoxy silane, biphenyl - *di-ethoxy* silane,

ジ-*n*-プロピル-*g*-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピル-*g*-*s e c*-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピル-*g*-*t e r t*-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピル-*g*-フェノキシシラン、ジ-*is o*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*is o*-プロピル-*g*-*n*-プロポキシシラン、ジ-*is o*-プロピル-*g*-*is o*-プロポキシシラン、ジ-*is o*-プロピル-*g*-*n*-ブトキシシラン、ジ-*is o*-プロピル-*g*-*s e c*-ブトキシシラン、ジ-*is o*-プロピル-*g*-*t e r t*-ブトキシシラン、ジ-*is o*-プロピル-*g*-フェノキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-*g*-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-*g*-*s e c*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-*g*-*t e r t*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-*g*-フェノキシシラン、ジ-*s e c*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*s e c*-ブチルジエトキシシラン、ジ-*s e c*-ブチル-*g*-*n*-プロポキシシラン、ジ-*s e c*-ブチル-*g*-*is o*-プロポキシシラン、ジ-*s e c*-ブチル-*g*-*t e r t*-ブトキシシラン、ジ-*s e c*-ブチル-*g*-フェノキシシラン、ジ-*t e r t*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*t e r t*-ブチル-*g*-*n*-ブトキシシラン、ジ-*t e r t*-ブチル-*g*-*t e r t*-ブトキシシラン、ジ-*t e r t*-ブチル-*g*-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-*g*-プロポキシシラン、ジフェニル-*g*-*s e c*-ブトキシシラン、ジフェニル-*g*-*t e r t*-ブトキシシラン、ジフェニル-*g*-フェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-ブロポキシシラン、テトラ-*is o*-ブロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、メチルトリ-*is o*-ブロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラ

biphenyl - di-*n*-propoxy silane , biphenyl - di- iso - propoxy silane , biphenyl - di-*n*-butoxy silane , biphenyl - di-*s*-butoxy silane , biphenyl - di-*tert*-butoxy silane , such as biphenyl diphenoxy silane , divinyl trimethoxysilane , - aminopropyl trimethoxysilane , - aminopropyl triethoxysilane , - glycidoxy propyl trimethoxysilane , - glycidoxy propyl triethoxysilane , - trifluoropropyl trimethoxysilane and - trifluoropropyl triethoxysilane ; It is listed. preferably , tetramethoxysilane , tetraethoxysilane and tetra-*n*-propoxy silane , tetra-*iso*- propoxy silane , it is a tetraphenoxy silane , a methyl trimethoxysilane , a methyl triethoxysilane , a methyl tri-*n*-propoxy silane , a ethyl trimethoxysilane , a ethyl triethoxysilane , a vinyl trimethoxysilane , a vinyl triethoxysilane , a phenyl trimethoxysilane , a phenyl triethoxysilane , a dimethyl dimethoxy silane , a dimethyl diethoxy silane , a diethyl dimethoxy silane , a diethyl diethoxy silane , a biphenyl dimethoxy silane , a diphenyl diethoxy silane , a trimethylmonomethoxysilane , a trimethyl mono ethoxy silane , a triethyl mono methoxy silane , a triethyl mono ethoxy silane , a triphenyl mono methoxy silane and a triphenyl mono ethoxy silane. These may use one, two kinds or more simultaneously.

ン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

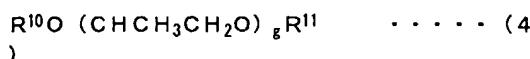
【0012】上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)のうち、R<sup>7</sup>が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1,1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3-テトラメトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,1,3-テトラエトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,1,3-トリメトキシ-1,3-トリメチルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルジシロキサン、1,1,3-トリメトキシ-1,3-トリフェニルジシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリフェニルジシロキサン、1,1,3-ジメトキシ-1,1,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3-ジメトキシ-1,1,3-テトラフェニルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3-テトラメトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3-ジメトキシ-1,1,3-テトラフェニルジシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好みの例として挙げができる。一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1,1,1,2,2-テトラメトキシ

[0012] In above-mentioned General Formula (2), as organic group of monovalent, organic group which is similar to General Formula (1) ahead can be listed. Among of General Formula (2), R7 as compound of oxygen atom, hexamethoxy disiloxane, hexa ethoxy disiloxane, hexa phenoxy disiloxane and 1,1,1,3,3 - penta methoxy - 3 - methyl disiloxane, 1,1,1,3,3 - penta methoxy - 3 - penta ethoxy - 3 - methyl disiloxane, the 1,1,1,3,3 - penta methoxy - 3 - phenyl disiloxane, 1,1,1,3,3 - penta ethoxy - 3 - phenyl disiloxane, 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di methyl disiloxane, 1,1,3,3 - tetra ethoxy - 1,3-di methyl disiloxane, 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di phenyl disiloxane, 1,1,3,3 - tetra ethoxy - 1,3-di phenyl disiloxane, 1,1,3 - trimethoxy - 1,3,3 - trimethyl disiloxane, the 1,1,3 - triethoxy - 1,3,3 - trimethyl disiloxane, 1,1,3 - trimethoxy - 1,3,3 - triphenyl disiloxane, 1,1,3 - triethoxy - 1,3,3 - triphenyl disiloxane, 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane, 1,3-di ethoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane, 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetra phenyl disiloxane and 1,3-di ethoxy - 1,1,3,3 - tetra phenyl disiloxane etc can be listed. It is listed among these, hexamethoxy disiloxane, hexa ethoxy disiloxane and 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di methyl disiloxane, the 1,1,3,3 - tetra ethoxy - 1,3-di methyl disiloxane, 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di phenyl disiloxane, 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane, 1,3-di ethoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane, 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetra phenyl disiloxane and 1,3-di ethoxy - 1,1,3,3 - tetra phenyl disiloxane etc, as desirable example. In General Formula (2) d as compound of 0, hexamethoxy disilane, hexa ethoxy disilane, ヘフエニキシ disilane, 1,1,1,2,2 - penta methoxy - 2 - methyl disilane, 1,1,1,2,2 - penta ethoxy - 2 - methyl disilane, 1,1,1,2,2 - penta methoxy - 2 - phenyl disilane, 1,1,1,2,2 - penta ethoxy - 2 - phenyl disilane, 1,1,2 - tetra methoxy - 1,2-di methyl disilane, 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di methyl disilane, 1,1,2,2 - tetra methoxy - 1,2-di phenyl disilane, 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di phenyl disilane, 1,1,2 - trimethoxy - 1,2,2 - trimethyl disilane, 1,1,2 - triethoxy - 1,2,2 - trimethyl disilane, 1,1,2 - trimethoxy - 1,2,2 - triphenyl disilane, 1,1,2 - triethoxy - 1,2,2 - triphenyl disilane, 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane, 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane, 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane, 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane etc, In General Formula (2) R7 as compound of  $(CH_2)_n$ -, bis (hexamethoxy silyl) methane, bis (hexa ethoxy silyl) methane, bis (hexa phenoxy silyl) methane, bis

(dimethoxy methyl silyl) methane, bis (diethoxy methyl silyl) methane, bis (dimethoxy phenyl silyl) methane, the bis (diethoxy phenyl silyl) methane, bis (methoxy dimethyl silyl) methane, bis (ethoxy dimethyl silyl) methane, bis (methoxy diphenylsilyl) methane, bis (ethoxy diphenylsilyl) methane, bis (hexamethoxy silyl) ethane, the bis (hexa ethoxy silyl) ethane, bis (hexa phenoxy silyl) ethane, bis (dimethoxy methyl silyl) ethane, bis (diethoxy methyl silyl) ethane, bis (dimethoxy phenyl silyl) ethane, bis (diethoxy phenyl silyl) ethane, the bis (methoxy dimethyl silyl) ethane, bis (ethoxy dimethyl silyl) ethane, bis (methoxy diphenylsilyl) ethane, bis (ethoxy diphenylsilyl) ethane, 1,3 - bis (hexamethoxy silyl) propane, 1,3 - bis (hexa ethoxy silyl) propane, the 1,3 - bis (hexa phenoxy silyl) propane, 1,3 - bis (dimethoxy methyl silyl) propane, 1,3 - bis (diethoxy methyl silyl) propane, 1,3 - bis (dimethoxy phenyl silyl) propane, 1,3 - bis (diethoxy phenyl silyl) propane, 1,3 - bis (methoxy dimethyl silyl) propane, the 1,3 - bis (ethoxy dimethyl silyl) propane, 1,3 - bis (methoxy diphenylsilyl) propane and 1,3 - bis (ethoxy diphenylsilyl) propane etc can be listed. Among of these, It is listed hexamethoxy disilane, hexa ethoxy disilane and hexa フェニキシ disilane, the 1,1,2,2 - tetra methoxy - 1,2-di methyl disilane, 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di phenyl disilane, 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di phenyl disilane, 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane, 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane, 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane, the 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane, bis (hexamethoxy silyl) methane, bis (hexa ethoxy silyl) methane, bis (dimethoxy methyl silyl) methane, bis (diethoxy methyl silyl) methane, bis (dimethoxy phenyl silyl) methane, the bis (diethoxy phenyl silyl) methane, bis (methoxy dimethyl silyl) methane, bis (ethoxy dimethyl silyl) methane, bis (methoxy diphenylsilyl) methane and bis (ethoxy diphenylsilyl) methane, as desirable example. Regarding to this invention, (A) component can also use 2 kinds or more respectively.

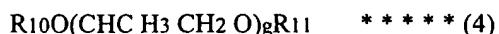
エトキシー 1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A) 成分はそれぞれ 2 種以上用いることもできる。

[0013] 本発明では、上記(A) 成分を下記一般式(4)で表される化合物の存在下で加水分解する。



( $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または  $CH_3CO-$  から選ばれる 1 値の有機基を示し、 $g$  は 1 ~ 2 の整数を表す。) 前記一般式(4)で表される化合物としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ

[0013] With this invention, hydrolysis it does under existing of compound which is displayed above-mentioned (A) component with below-mentioned general formula (4).



Is displayed with ( $R^{10}$  and  $R^{11}$ , becoming independent respectively, shows organic group of the monovalent which is chosen from hydrogen atom, carbon number 1 to 4 alkyl group or  $CH_3CO-$ , theg displays integer of 1 to 2. ) aforementioned general formula (4) as compound which, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono propyl ether, propylene glycol mono butyl ether, You can list propylene glycol dimethyl ether, propylene glycol diethyl ether, propylene glycol dipropyl ether, propylene glycol dibutyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, the dipropylene glycol monoethyl ether, dipropylene glycol mono propyl ether, dipropylene glycol mono butyl ether, dipropylene glycol dimethyl ether, dipropylene glycol diethyl ether, dipropylene glycol dipropyl ether, the dipropylene glycol dibutyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono propyl ether acetate, propylene glycol mono butyl ether acetate, dipropylene glycol monomethyl ether acetate, the dipropylene glycol monoethyl ether acetate, dipropylene glycol mono propyl ether acetate, dipropylene glycol mono butyl ether acetate, propylene glycol diacetate, dipropylene glycol diacetate and propylene glycol etc, the especially propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono propyl ether, propylene glycol mono butyl ether, propylene glycol dimethyl ether, the propylene glycol diethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate and propylene glycol mono propyl ether acetate are desirable. These can use one, two or more kinds simultaneously.

レングリコールモノプロピルエーテルアセテートが好みしい。これらは1種または2種以上を同時に使用することができる。

【0014】(A) 成分を加水分解、縮合させる際に、(A) 成分が有する  $R^2O^-$ 、 $R^4O^-$  および  $R^5O^-$  で表される基1モル当たり、0.25～3モルの水を用いることが好ましく、0.3～2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25～3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。さらに、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。|

【0015】本発明において、(A) 成分を加水分解、縮合させる際には一般式 (3) で表される (B) 金属キレート化合物と (D) 酸触媒を使用する。

[0014] (A) Occasion where hydrolysis, it condenses component, it is desirable to use water of group per mole and 0.25 to 3 mole which are displayed with the  $R_2O^-$ ,  $R_4O^-$  and  $R_5O^-$  which (A) component has especially it is desirable to add water of 0.3 to 2.5 mole. If quantity of water which it adds is value inside range of the 0.25 to 3 mole, there is not a possibility uniformity of coating decreasing, in addition, it is because fear storage stability of composition for film formation decreasing is little. Furthermore, as for water it is desirable to be added to discontinuous or continuous.

[0015] Regarding to this invention, case where hydrolysis , it condenses (A) component you use (B) metal chelate compound and (D) acid catalyst which are displayed with the general formula (3).

[0016] As metal chelate compound, for example triethoxy \* mono (acetoacetone) titanium, tri- n - propoxy \* mono (acetoacetone) titanium, tri- i - propoxy \* mono (acetoacetone) titanium, tri- n - butoxy \* mono (acetoacetone) titanium, tri- s - butoxy \* mono (acetoacetone) titanium, tri- t - butoxy \* mono (acetoacetone) titanium, diethoxy \* bis (acetoacetone) titanium, di- n - propoxy \* bis (acetoacetone) titanium, di- i - propoxy \* bis (acetoacetone) titanium, di- n - butoxy \* bis (acetoacetone) titanium, di- s - butoxy \* bis (acetoacetone) titanium, di- t - butoxy \* bis (acetoacetone) titanium, mono ethoxy \* tris (acetoacetone) titanium, mono n - propoxy \* tris (acetoacetone) titanium, mono i - propoxy \* tris (acetoacetone) titanium, mono n - butoxy \* tris (acetoacetone) titanium, mono s - butoxy \* tris (acetoacetone) titanium, mono t - butoxy \* tris (acetoacetone) titanium, tetrakis (acetoacetone) titanium, triethoxy \* mono (ethyl aceto acetate) titanium, tri- n - propoxy \* mono (ethyl aceto acetate) titanium, tri- i - propoxy \* mono (ethyl aceto acetate) titanium, tri- n - butoxy \* mono (ethyl aceto acetate) titanium, tri- s - butoxy \* mono (ethyl aceto acetate) titanium, tri- t - butoxy \* mono (ethyl aceto acetate) titanium, diethoxy \* bis (ethyl aceto acetate) titanium, di- n - propoxy \* bis (ethyl aceto acetate) titanium, di- i - propoxy \* bis (ethyl aceto acetate) titanium, di- n - butoxy \* bis (ethyl aceto acetate) titanium, di- s - butoxy \* bis (ethyl aceto acetate) titanium, di- t - butoxy \* bis (ethyl aceto acetate) titanium, mono ethoxy \* tris (ethyl aceto acetate) titanium, mono n - propoxy \* tris (ethyl aceto acetate) titanium, mono i - propoxy \* tris (ethyl aceto acetate) titanium, mono n - butoxy \* tris (ethyl aceto acetate) titanium, mono s - butoxy \* tris (ethyl aceto acetate) titanium, mono t - butoxy \* tris (ethyl aceto acetate) titanium,

mono t - butoxy \* tris (ethyl aceto acetate) titanium , tetrakis (ethyl aceto acetate) titanium , mono (acetoacetonate) tris (ethyl aceto acetate) titanium , bis (acetoacetonate) bis (ethyl aceto acetate) titanium and tris (acetoacetonate) mono (ethyl aceto acetate) titanium or other titanium chelate compound ; triethoxy \* mono (acetoacetonate) zirconium , tri- n - propoxy \* mono (acetoacetonate) zirconium , tri- i - propoxy \* mono (acetoacetonate) zirconium , tri- n - butoxy \* mono (acetoacetonate) zirconium , tri- s - butoxy \* mono (acetoacetonate) zirconium , tri- t - butoxy \* mono (acetoacetonate) zirconium , diethoxy \* bis (acetoacetonate) zirconium , di- n - propoxy \* bis (acetoacetonate) zirconium , di- i - propoxy \* bis (acetoacetonate) zirconium , di- n - butoxy \* bis (acetoacetonate) zirconium , di- s - butoxy \* bis (acetoacetonate) zirconium , di- t - butoxy \* bis (acetoacetonate) zirconium , mono ethoxy \* tris (acetoacetonate) zirconium , mono n - propoxy \* tris (acetoacetonate) zirconium , mono i - propoxy \* tris (acetoacetonate) zirconium , mono n - butoxy \* tris (acetoacetonate) zirconium , mono s - butoxy \* tris (acetoacetonate) zirconium , mono t - butoxy \* tris (acetoacetonate) zirconium , tetrakis (acetoacetonate) zirconium , triethoxy \* mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- n - propoxy \* mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- i - propoxy \* mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- n - butoxy \* mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- s - butoxy \* mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- t - butoxy \* mono (ethyl aceto acetate) zirconium , diethoxy \* bis (ethyl aceto acetate) zirconium , di- n - propoxy \* bis (ethyl aceto acetate) zirconium , di- i - propoxy \* bis (ethyl aceto acetate) zirconium , di- n - butoxy \* bis (ethyl aceto acetate) zirconium , di- s - butoxy \* bis (ethyl aceto acetate) zirconium , di- t - butoxy \* bis (ethyl aceto acetate) zirconium , mono ethoxy \* tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono n - propoxy \* tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono i - propoxy \* tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono n - butoxy \* tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono s - butoxy \* tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono t - butoxy \* tris (ethyl aceto acetate) zirconium , tetrakis (ethyl aceto acetate) zirconium , mono (acetoacetonate) tris (ethyl aceto acetate) zirconium , bis (acetoacetonate) bis (ethyl aceto acetate) zirconium and tris (acetoacetonate) mono (ethyl aceto acetate) zirconium or other zirconium chelate compound ; You can list metal chelate compound which it can list tris (acetoacetonate) aluminum and tris (ethyl aceto acetate) aluminum or other aluminum chelate compound ; the , etc titanium contains especially as desirable example.

ーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*n*-ブロボキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*i*-ブロボキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*s e c*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、チタンを含有する金属キレート化合物を特に好ましい例として挙げることができる。|

【0017】酸触媒としては、有機酸および無機酸を挙げることができ、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、タル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。これらの中で、有機酸を好ましい例として挙げることができ、酢酸、プロピオン酸、シウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、タル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸が特に好ましい。

【0018】上記金属キレート化合物と酸触媒の合計の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。また、金属キレート化合物と酸触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。本発明において、加水分解とは、上記(A)成分に含まれるR<sup>2</sup>O-基、R<sup>4</sup>O-基、およびR<sup>5</sup>O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。また、本発明の製造方法にお

[0017] As acid catalyst, Thing which lists organic acid and inorganic acid to do, As organic acid, for example acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid oxalic acid, maleic acid, methylmalonic acid, the adipic acid sebacic acid, gallic acid, butanoic acid, mellitic acid, arachidonic acid, the shikimic acid, 2 - ethyl hexanoic acid, oleic acid, stearic acid, linolic acid, linoleic acid, the salicy acid, benzoic acid, *p* - amino benzoic acid, *p*-toluenesulfonic acid, benzenesulfonic acid, monochloroacetic acid, the dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, formic acid, malonic acid, sulfonic acid, the phthalic acid, fumaric acid, citric acid and tartaric acid etc can be listed. A inorganic acid, for example hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, fluoroacid and phosphoric acid etc can be listed. Among these, it can list organic acid, as desirable example acetic acid, the propanoic acid, oxalic acid, maleic acid, formic acid, malonic acid, phthalic acid, the fumaric acid, citric acid and tartaric acid especially are desirable.

[0018] Above-mentioned metal chelate compound and amount used of total of acid catalyst, the usually, are range of 0.001 to 10 parts by weight and preferably 0.01 to 10 parts by weight vis-a-vis the total amount 100 parts by weight of (A) component (Complete hydrolyzate/condensate conversion). In addition, it is possible to add metal chelate compound and acid catalyst, in the aforementioned solvent beforehand and, or it is possible to melt in under water at time of water addition disperse. Regarding to this invention, those where hydrolysis, R<sub>2</sub>O - basis, R<sub>4</sub>O - basis, or R<sub>5</sub>O - basic everything which are included in the above-mentioned (A) component do not have necessity hydrolysis to be done, just for example 1 hydrolysis

いては(A)成分は加水分解後、縮合してもよい。本発明において縮合とは(A)成分の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なるものの混合物などをも生成することを包含した概念である。本発明において、(A)成分を加水分解するときの温度は通常0～100°C、好ましくは15～80°Cである。

【0019】本発明の膜形成用組成物は上記の製造方法で得られる組成物であるが、組成物中の沸点100°C以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100°C以下のアルコールは、上記(A)成分の加水分解および/またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。|

【0020】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記の有機溶剤を含有していてもよい。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-ブロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペニンジオノン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチヨンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-ブロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-ブロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-

are done. 2 or more hydrolysis those which are done. Or, it means that these mixture form. In addition, after hydrolysis, it is possible to condense (A) component regarding manufacturing method of this invention. Regarding to this invention, condensation silanol group of hydrolysate of (A) component condensing, it is something which formed Si-O-Si bond, but with the this invention, it is not necessary for silanol group to have condensed entirely, those which silanol group of little part condenses. It is a concept which includes fact that also mixture etc of those where extent of condensation differs is formed. Regarding to this invention, when hydrolysis doing (A) component, temperature is 0 to 100 °C and preferably 15 to 80 °C usually.

【0019】Composition for film formation of this invention is composition which is acquired with above-mentioned manufacturing method, but content of alcohol of the boiling point 100 °C or below in composition, being a 20 wt% or less and especially 5 wt% or less is desirable. alcohol of boiling point 100 °C or below are times when it occurs case of the condensation of hydrolysis and/or of above-mentioned (A) component, in order the content 20 wt% or less and to become preferably 5 wt% or less, it is desirable to remove distillation etc with.

【0020】Composition for film formation of this invention further may contain the below-mentioned organic solvent. As organic solvent which is used for this invention, for example n-pentane, i-pentane, the n-hexane, i-hexane, n-heptane, i-heptane, 2,2,4-trimethyl pentane, n-octane, thei-octane, cyclohexane and methylcyclohexane or other aliphatic hydrocarbon solvent; benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, trimethyl benzene, methylethyl benzene, n-propyl benzene, i-propyl benzene, diethyl benzene, i-butyl benzene, triethyl benzene, di-i-propyl benzene, n-amyl naphthalene and trimethyl benzene or other aromatic hydrocarbon solvent; acetone, methylethylketone and methyl-n-propyl ketone, methyl-n-butyl ketone, diethyl ketone and methyl-i-butyl ketone, methyl-n-pentyl ketone, ethyl-n-butyl ketone, methyl-n-hexyl ketone, di-i-butyl ketone, trimethyl nonanone, cyclohexanone, 2-hexanone, methyl cyclohexanone, 2,4-pentanedione, acetonylacetone, diacetone alcohol, acetophenone and foehn & or other ketone solvent; ethyl ether, i-propyl ether, n-butyl ether, n-hexyl ether, 2-ethylhexyl ether, ethylene oxide, 1,2-propylene oxide, dioxolane, 4-methyl dioxolane, dioxane, dimethyl dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol diethyl ether, ethyleneglycol mono-n-butyl ether, ethyleneglycol mono-n-hexyl ether, ethyleneglycol mono phenyl ether, ethyleneglycol mono 2-ethyl butyl ether, ethyleneglycol dibutyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether,

一ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ババロラクトン、酢酸-*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*s*ec-ブチル、酢酸-*n*-ベンチル、酢酸*s*ec-ベンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シウ酸ジエチル、シウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチル、乳酸-*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0021】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。|

#### $\beta$ -ジケトン

$\beta$ -ジケトンとしては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1

diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol mono *n*-butyl ether, diethylene glycol di- *n*-butyl ether, diethylene glycol mono *n*-hexyl ether, ethoxy tri glycol, tetraethylene glycol di- *n*-butyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, tetrahydrofuran and 2-methyl tetrahydrofuran or other ether solvent；diethyl carbonate, methyl acetate, ethyl acetate, -butyrolactone, -valerolactone, *n*-propyl acetate, *i*-propyl acetate, *n*-butyl acetate, *i*-butyl acetate, *sec*-butyl acetate, acetic acid *n*-pentyl, acetic acid pentyl, acetic acid 3-methoxybutyl, methyl acetate pentyl, acetic acid 2-ethyl butyl, 2-ethylhexyl acetate, benzyl acetate, cyclohexyl acetate, methyl acetate cyclohexyl, acetic acid *n*-nonyl, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol acetate mono *n*-butyl ether, acetic acid propylene glycol monomethyl ether, acetic acid methoxy tri glycol, ethyl propionate, *n*-butyl propanoate, propanoic acid *i*-amyl, diethyl oxalate, oxalic acid di- *n*-butyl, methyl lactate, ethyl lactate, *n*-butyl lactate, lactic acid *n*-amyl, diethyl malonate, dimethyl phthalate and diethyl phthalate or other ester type solvent；N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N,N-diethyl formamide, acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, the N-methyl propionamide and N-methyl-pyrrolidone or other nitrogen-containing system solvent；dimethyl sulfide, diethyl sulfide, thiophene, tetrahydrothiophene, the dimethyl sulfoxide, sulfolane and 1,3-propane sultone or other sulfur-containing solvent etc can be listed. Mixing one, two kinds or more, you can use these.

[0021] Composition for film formation of this invention further more as description below may contain component.

#### -diketone

As -diketone, acetylacetone, 2,4-hexanedione, 2,4-heptanedione, 3,5-heptanedione, 2,4-octanedione, the 3,5-octanedione, 2,4-nonanedione, 3,5-nonanedione and 5-methyl-2,4-hexanedione, 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, it is a 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-heptanedione or other one, two or more kinds. Regarding to this

1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中の $\beta$ -ジケトン含有量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.2~80重量部の範囲である。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、化合物(1)および化合物(2)中の-OR<sup>2</sup>および-OR<sup>3</sup>で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。このような範囲で $\beta$ -ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれがない。この $\beta$ -ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

#### 【0022】他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30μm、好ましくは10~20μm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル;触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200;川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキシジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤、アクリル系界面活性剤等を挙げができる。前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類;ポリオキシエチレン-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類;ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類;ソルビタン脂肪酸エステル類;脂肪酸変性ポリエステル類;3級ア

invention, usually -diketone content in composition for film formation, is range of 0.1 to 100 parts by weight and preferably 0.2 to 80 parts by weight vis-a-vis total amount 100 parts by weight of (A) component (Complete hydrolyzate/condensate conversion). Furthermore, regarding to this invention, complete hydrolyzate/condensate, the-OR<sup>2</sup> in compound (1) and compound (2) and group which is displayed with the -OR<sup>3</sup> doing 100% water addition hydrolysis it becomes OH group, it shows those which are condensed completely. If -diketone is added in this kind of range, as fixed storage stability is acquired, fear coating uniformity or other characteristic of composition for film formation decreasing is little. As for this -diketone, hydrolysis of (A) component and adding after the condensation reaction are desirable.

#### [0022] Other additive

Furthermore it is possible to add colloidal silica, colloidal alumina, organic polymer and the surfactant or other component to composition for film formation which is acquired with this invention. colloidal silica is dispersion which disperses anhydrous silicic acid of for example high purity to the aforementioned hydrophilic organic solvent, usually, average particle diameter 5 to 30 m, the preferably 10 to 20 m and solid component concentration is something of 10 to 40 weight % extent. This kind of, as colloidal silica, for example Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make, methanol silica sol and isopropanol silica sol; the Catalysts & Chemicals Industries Co. Ltd. (DB 69-054-4929) make and Oscal etc are listed. As colloidal alumina, alumina sol 520 of Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make, same 100, same 200; alumina clear sol of Kawaken Fine Chemicals Co. Ltd. (DB 69-064-3671) make, you can list alumina sol 10 and the same 132 etc. As organic polymer, compound, possess sugar chain structure compound, vinyl amide type polymer, the (meth)acrylic polymer, aromatic vinyl compound, dendrimer, polyimide, polyamic acid, polyarylene, polyamide, the poly quinoxaline, polyoxadizole and fluoropolymer etc which possess for example polyalkylene oxide structure can be listed. As surfactant, you can list for example nonionic surfactant, anionic surfactant, cationic surfactant and the amphoteric surfactant, etc furthermore, silicone surfactant and polyalkylene oxide surfactant, can list the fluorine containing surfactant and acrylic surfactant etc. As embodiment of aforementioned surfactant, polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether or other polyoxyethylene alkyl ether; polyoxyethylene n-octyl phenyl ether and polyoxyethylene n-nonyl phenyl ether or other polyoxyethylene alkyl phenyl ethers; polyethylene glycol dilaurate and polyethylene glycol distearate or other polyethylene glycol diester; sorbitan fatty acid esters; the

ミン変性ポリウレタン類：ポリエチレンイミン類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄化学（株）製）、エフトップ（トケムプロダクツ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子（株）製）、Disperbyk（ビックケミー・ジャパン（株）製）、ソルスパーク（ゼネカ（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。|

【0023】本発明の膜形成用組成物の全固体分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固体分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、このようにして得られる組成物中の全ポリオルガノシロキサン成分【(A)成分の加水分解縮合物】の重量平均分子量は、通常、1,000～120,000、好ましくは1,200～100,000程度である。

【0024】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0025】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600°C程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができる。

【0026】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

aliphatic acid modified polyester; tertiary amine modified polyurethanes; polyethylene imines or other other things, with tradename below the, KP (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make), poly flow (Kyoeisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make), F Top (Tohkem Products Corporation (DB 69-104-6825) supplied) and Megafac (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), the Fluorad (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make), Asahi Guard and Surfron (Above, Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make), Disperbyk (BYK Chemie \* Japan Ltd. make), Solisperse (Zeneca, Ltd. make) etc can be listed. You can use these surfactant combining alone or 2 kinds or more.

【0023】Total solid component concentration of composition for film formation of this invention, is preferably and the 2 to 30 weight%, it is adjusted appropriately according to use objective. When total solid component concentration of composition is 2 to 30 weight%, film thickness of coating becomes suitable range, it is something where also storage stability is superior. In addition, weight average molecular weight of all polyorganosiloxane component (hydrolyzate/condensate of (A) component) in composition which is acquired in this way, usually, is 1,000 to 120,000 and the preferably 1,200 to 100,000 extent.

【0024】When composition of this invention, applying to silicon wafer, SiO<sub>2</sub> wafer and the SiN wafer or other group material, it can use spin coating, immersion method, roll coating method and the spray method or other coating means.

【0025】In this case film thickness, with thickness 0.05 to 1.5 m extent and twice coating can form the coating of thickness 0.1 to 3 m extent with one coating as dry film thickness. after that, it can dry with ambient temperature, or with temperature of the 80 to 600 °C extent, usually, 5 to 240 min extent can heat and glass or it can form insulating film of large Otaka molecule by drying. In this case it can use hot plate, oven and furnace etc as the heating method, under atmosphere, under nitrogen atmosphere, argon atmosphere and vacuum, the vacuum which controls oxygen concentration being low as heated atmosphere, it is possible to do.

【0026】Interlayer insulating film which is acquired in this way is superior in insulating property, the uniformity of coated film, crack resistance of dielectric constant characteristic and coating, from the fact that it is superior in surface hardness of coating, LSI and the system LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM an interlayer insulating film for D-RDRAM or other semiconductor element, the surface coating or other protective film of semiconductor element, interlayer insulating film of multilayer metallized substrate, it is useful in the protective film and insulating preventive film or other application for liquid crystal display element.

## 【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

## 【0028】重量平均分子量 (Mw)

下記条件によるゲルペーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物 1 g を、100 cc のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル 150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製の SHODEX A-80M (長さ 50 cm)

測定温度：40 °C

流速：1 cc/分

## 【0029】誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で 100 °C で 4 分間、250 °C で 4 分間基板を乾燥し、さらに 450 °C の真空オーブン中で 120 分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード (株) 製の HP16451B 電極および HP4284A プレシジョン LCR メーター用いて、10 kHz における容量値から算出した。

## 【0030】機械的強度

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で 100 °C で 4 分間、250 °C で 4 分間基板を乾燥し、さらに 450 °C の真空オーブン中で 120 分基板を焼成した。得られた膜をナノインデンター XP (ナノインスツルメンツ社製) を用いて連続剛性測定法により測定し、弾性率を測定した。

## [0027]

[Working Example(s)] Below, listing Working Example, furthermore you explain this inventionconcretely. Furthermore , if you do not specially mention parts and % inthe Working Example and Comparative Example, fact that it is respective parts by weight and a wt% hasbeen shown. In addition, apprais of composition for film formation in in Working Example issomething which it measured following way.

## [0028] Weight average molecular weight (Mw)

It measured due to gel permeation chromatography (GPC) method due to below-mentioned condition.

Sample : You used tetrahydrofuran melted hydrolyzate/condensate 1g, in tetrahydrofuran of 100 cc andmanufactured as solvent

Standard polystyrene : Standard polystyrene of United States Pressure Chemical Co. supplied was used.

Equipment : High temperature high speed gel permeation chromatogram (model 150 - C ALC / GPC) of United States Waters supplied

Column : Shodex A - 80M(length 50 cm) of Showa Denko K.K (DB 69-110-9268) make

Measurement temperature : 40 °C

Flow rate : 1 cc/min

## [0029] Dielectric constant

On 8 inch silicon wafer, composition sample was applied making use of spin coating method, on the hot plate with 100 °C 4 min substrate was dried with 4 min and 250 °C, furthermore 120 min substrate was calcined in vacuum oven of 450 °C. aluminum vapor deposition was done on substrate which is acquired, the dielectric constant evaluation substrate was produced. dielectric constant, HP16451B electrode and HP4284A Precision LCR Meter of Yokogawa \* Hewlett-Packard Ltd. make using, itcalculated from capacity in 10 KHz

## [0030] Mechanical strength

On 8 inch silicon wafer, composition sample was applied making use of spin coating method, on the hot plate with 100 °C 4 min substrate was dried with 4 min and 250 °C, furthermore 120 min substrate was calcined in vacuum oven of 450 °C. film which is acquired was measured due to the continual stiffness measurement method making use of nano indene tar XP(nano instrument supplied), modulus wasmeasured.

## 【0031】長期保存安定性

25°Cで3ヶ月保存した膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上に、スピンドルを用いて、回転数2,000 rpm、17秒の条件で以て塗布した。その後、85°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを4分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを4分間加熱し、シリコンウェハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計（Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200）を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。|

$$\text{膜厚増加率 (\%)} = ((\text{保存後の膜厚}) - (\text{保存前の膜厚})) \div (\text{保存前の膜厚}) \times 100$$

○：膜厚変化率  $\leq 10\%$

△：10% < 膜厚変化率  $\leq 20\%$

×：20% < 膜厚変化率

## 【0032】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン154.1gとテトラメトキシシラン48.1gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート0.96gとマレイン酸1gをプロピレンジコールモノメチルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65°Cに安定させた。次に、イオン交換水92gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65°Cで4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレンジコールモノメチルエーテル299g添加し、50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を299gエバボレーションで除去し、反応液を得た。このようにして得られた反応液中の縮合物等の重量平均分子量は、7,600であった。

## 【0033】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン154.1gとテトラメトキシシラン48.1gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート0.96gとシュウ酸1gをプロピレンジコールモノプロピルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65°Cに安定させた

## [0031] Long term storage stability

With 25 °C 3 months composition for film formation which is retained, on the 8 inch silicon wafer, was applied with condition of rotation rate 2,000 rpm and 17 second making use of spin coater. silicon wafer which applied composition for film formation after that, making use of hot plate which is kept in temperature of 85 °C, the 4 min was heated, organic solvent scatter was done. Next, silicon wafer which applied composition for film formation making use of the hot plate which is kept in temperature of 200 °C, 4 min was heated, coating was formed on silicon wafer. 50-point it measured inside paint film surface film thickness of coating which it acquires in this way, making use of optical film thickness gauge (Rudolph Technologies supplied and Spectra laser 200). film thickness of film thickness which is acquired was measured, the storage stability was appraised with film thickness rate of increase which was sought with formula below .

$$\text{Film thickness rate of increase (\%)} = ((\text{film thickness after retaining}) - (\text{film thickness before retaining})) / (\text{film thickness before retaining}) \times 100$$

○ : Film thickness change ratio  $\leq 10\%$

△ : 10% < film thickness change ratio  $\leq 20\%$

× : 20% < film thickness change ratio

## [0032] Synthesis example 1

In quartz separable flask, after melting methyl trimethoxysilane 154.1g and tetramethoxy silane 48.1g and diisopropoxy titanium bis ethyl acetyl acetate 0.96g and the maleic acid 1g in propylene glycol monomethyl ether 200g, agitating with 3/1 motor, it stabilized the solution temperature in 65 °C. Next, 2 hours applying deionized water 92g, it added to solution. after that, with 65 °C 4 hours after reacting, the reaction mixture was cooled to room temperature. propylene glycol monomethyl ether 299g it added in this reaction mixture, it removed solution which with the 50 °C includes methanol from reaction mixture with 299g evaporation, acquired the reaction mixture. condensate or other weight average molecular weight in reaction mixture which it acquires in this way was 7,600.

## [0033] Synthesis example 2

In quartz separable flask, after melting methyl trimethoxysilane 154.1g and tetramethoxy silane 48.1g and diisopropoxy titanium bis ethyl acetyl acetate 0.96g and the oxalic acid 1g in propylene glycol mono propyl ether 200g, agitating with 3/1 motor, it stabilized the solution temperature in 65 °C. Next, 2 hours applying deionized water 92g, it added to solution. after

。次に、イオン交換水9.2 gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65°Cで4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレンギリコールモノプロピルエーテル29.9 g添加し、50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を29.9 gエバボレーションで除去し、反応液を得た。このようにして得られた反応液中の縮合物等の重量平均分子量は、8,900であった。

#### 【0034】比較合成例1—削除

合成例1において、マレイン酸を添加しなかったこと以外は合成例1と同様に反応を行い、重量平均分子量6,400の反応液を得た。

#### 【0035】比較合成例2—削除

合成例1において、ジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテートを添加しなかったこと以外は合成例1と同様に反応を行い、重量平均分子量3,100の反応液を得た。

#### 【0036】実施例1

合成例1で得られた反応液を0.2 μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.59と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.8 MPaと機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.4%と優れた保存安定性を示した。

#### 【0037】実施例2

合成例2で得られた反応液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.61と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.5 MPaと機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.7%と優れた保存安定性を示した。

#### 【0038】実施例3

合成例1で得られた反応液100 gにアセチルアセトン2 gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.60と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.5 MPaと機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は4.9%と優れた保存安定性を示した。

that, with 65 °C 4 hours after reacting, the reaction mixture was cooled to room temperature. propylene glycol mono propyl ether 299g it added in this reaction mixture, it removed solution which with the 50 °C includes methanol from reaction mixture with 299g evaporation, acquired the reaction mixture. condensate or other weight average molecular weight in reaction mixture which it acquires in this way was 8,900.

#### [0034] Comparative synthesis example 1 deletion

In synthesis example 1, other than thing which does not add maleic acid itreated in same way as synthesis example 1, acquire reaction mixture of weight average molecular weight 6,400.

#### [0035] Comparative synthesis example 2 deletion

In synthesis example 1, other than thing which does not add diisopropoxy titanium bis ethyl acetyl acetate itreated in same way as synthesis example 1, acquired reaction mixture of weight average molecular weight 3,100.

#### [0036] Working Example 1

Reaction mixture which is acquired with synthesis example 1 it filtered with Teflon filter of 0.2 m hole diameter and acquired composition for film formation of this invention. composition which is acquired with spin coating method was applied on the silicon wafer. dielectric constant of coating which is acquired 2.59 showed low value, modulus of coating was superior in 7.8 MPa and the mechanical strength. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase filmratio after 3 months 8.4 % showed storage stability which is superior.

#### [0037] Working Example 2

Other than using reaction mixture which is acquired with synthesis example 2, you appraised to similar to Working Example 1. dielectric constant of coating which is acquired 2.61 showed low value, modulus of coating was superior in 7.5 MPa and the mechanical strength. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase filmratio after 3 months 8.7 % showed storage stability which is superior.

#### [0038] Working Example 3

Other than using solution which adds acetylacetone 2g to reaction mixture 100g which is acquired with synthesis example 1 you appraised with as similar to Working Example 1. dielectric constant of coating which is acquired 2.60 showed low value, modulus of coating was superior in 7.5 MPa and the mechanical strength. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase filmratio after 3 months 4.9 % showed

## 【0039】実施例4

合成例1で得られた反応液100gに重量分子量約4,000のポリメタクリル酸イソプロピル10gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.30と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は4.0MPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.7%と優れた保存安定性を示した。|

## 【0040】実施例5

合成例2で得られた反応液100gに重量分子量約2,000のポリエチレングリコール10gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.25と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は4.1MPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は8.6%と優れた保存安定性を示した。

## 【0041】比較例1

比較合成例1で得られた反応液用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.59と低い値を示したが、塗膜の弾性率は3.2MPaと機械的強度に劣るものであった。

## 【0042】比較例1

比較合成例1で得られた反応液用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。塗膜の弾性率は7.6MPaと機械的強度に優れていたが、得られた塗膜の誘電率は3.03と高い値であった。また、溶液の保存安定性を評価したところ、3ヶ月後の増膜率は15.4%と保存安定性に劣るものであった。|

## 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシランを金属キレート化合物と酸触媒の存在下で加水分解を行うことにより、誘電率、機械的強度、長期保存安定性などの

storage stability which is superior.

## [0039] Working Example 4

Other than using solution which adds poly isopropyl methacrylate 10g of weight fraction childquantitative approximately 4,000 to reaction mixture 100g which is acquired with the synthesis example 1 you appraised with as similar to Working Example 1 dielectric constant of coating which is acquired showed low value in the 2.30 and emergency, modulus of coating in 4.0 MPa and the emergency low dielectric constant was superior comparatively in mechanical strength. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase filmratio after 3 months 8.7 % showed storage stability which is superior.

## [0040] Working Example 5

Other than using solution which adds polyethylene glycol 10g of weight fraction childquantitative approximately 2,000 to reaction mixture 100g which is acquired with the synthesis example 2 you appraised with as similar to Working Example 1 dielectric constant of coating which is acquired showed low value in the 2.25 and emergency, modulus of coating in 4.1 MPa and the emergency low dielectric constant was superior comparatively in mechanical strength. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase filmratio after 3 months 8.6 % showed storage stability which is superior.

## [0041] Comparative Example 1

Reaction mixture which is acquired with comparative synthesis example 1 other than using, you appraised to similar to Working Example 1. dielectric constant of coating which is acquired showed 2.59 and low value, but modulus of coating was something which is inferior to 3.2 MPa and mechanical strength.

## [0042] Comparative Example 1

Reaction mixture which is acquired with comparative synthesis example 1 other than using, you appraised to similar to Working Example 1. modulus of coating was superior in 7.6 MPa and mechanical strength, but the dielectric constant of coating which is acquired 3.03 was high value. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase filmratio after 3 months was something which is inferior to 15.4 % and the storage stability.

## [0043]

[Effects of the Invention] It is possible to offer composition (material for interlayer insulating film) for film formation which is superior in dielectric constant, mechanical strength

バランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）  
を提供することが可能である。।

and long term storage stability or other balance according to  
this invention, the alkoxysilane by doing hydrolysis under  
existing of metal chelate compound and acid catalyst.